



## **XXVIII Comunicaciones Científicas y Tecnológicas**

Orden Poster: CE-034 (ID: 2659)

**Autor: ROMERO OJEDA, GONZALO DAVID**

**Título: ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO CON METANOL EN H-Beta Y H-ZSM-5: ROL DE LAS INTERACCIONES HUÉSPED ANFITRIÓN EN LA ESTABILIZACIÓN DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN**

Director: Peruchena, Nelida Maria

Co-Director: Zalazar, María Fernanda

Palabras clave: zeolitas ácidas, esterificación, catálisis heterogénea

Área de Beca: Cs. Naturales Y Exactas

Tipo Beca: Cofinanciadas Doctorales

Periodo: 01/04/2019 al 31/03/2025

Lugar de trabajo: Iquiba Nea - Inst. De Química Básica Y Aplicada Del Nordeste Argentino

Proyecto: (18V002) Modelado de reacciones catalíticas sobre materiales micro-mesoporosos en procesos químicos relevantes de interés industrial.

### **Resumen:**

La necesidad de una producción química más sostenible ha llevado a un aumento en la investigación de procesos catalíticos que involucran la conversión de biomasa cruda en productos de alto valor agregado. La esterificación del ácido levulínico (AL) -proveniente de biomasa lignocelulósica- en ésteres de levulinato es una vía química interesante, ya que éstos últimos son compuestos clave en la industria de fragancias y en la modificación de biocombustibles. Los catalizadores sólidos ácidos, como las zeolitas, pueden proporcionar procesos más amigables con el ambiente, sin embargo, todavía hay poca comprensión de los mecanismos de reacción que involucran estos sólidos. La actividad catalítica de las zeolitas parece estar principalmente relacionada con su estructura lo que indicaría que la formación de los estados de transición solo tiene lugar en las zeolitas que presentan cavidades grandes. En un trabajo previo se estudiaron los modos de adsorción de ácido levulínico y metanol en zeolitas ácidas de diferente topología obteniéndose el siguiente orden de estabilidad H-Beta>H-Y>H-ZSM-5>H-MOR. El objetivo de este trabajo es estudiar comparativamente (desde el punto de vista de la distribución densidad electrónica) las interacciones asociadas al confinamiento -conjunto de efectos provocados por las interacciones entre las paredes de las zeolitas y las moléculas huésped- en los estados de transición sobre las cavidades de zeolitas H-ZSM-5 y H-Beta e inferir los efectos del mismo sobre la energía de activación y la actividad catalítica. Las estructuras de los catalizadores se representaron con un modelo de agregado 46T (donde T representa átomos tetraédricos de Si y Al) para H-ZSM-5 (de composición total H<sub>49</sub>O<sub>68</sub>Si<sub>45</sub>Al), y 52T para H-Beta (de composición total H<sub>63</sub>O<sub>73</sub>Si<sub>51</sub>Al). Los estados de transición se hallaron en primera instancia con el método ONIOM en dos capas a un nivel de cálculo M06-2X/6-31g(d):PM6 siguiendo la aproximación QST2 con el programa Gaussian16. Se realizó el cálculo del camino de reacción intrínseco (IRC) al mismo nivel para verificar que el estado de transición hallado conecte correctamente los reactivos adsorbidos y los intermediarios. Para las estructuras más estables encontradas se realizaron nuevas optimizaciones y cálculos de frecuencias a un nivel DFT M06-2X/6-31G(d). Las densidades electrónicas se obtuvieron a nivel M06-2X/6-31++G(d,p) y se analizaron con los programas AIMAll y Multiwfn. Se hallaron las estructuras asociadas al estado de máxima energía (TS) en H-ZSM-5 y H-Beta alcanzando un valor de energía de activación de 174,8 kJ/mol y 167,7kJ/mol respectivamente. Se cuantificaron y discriminaron las interacciones asociadas a ruptura-formación de enlaces y las asociadas al confinamiento. Los resultados revelan que, en el TS en ambas zeolitas, las interacciones más importantes corresponden a rupturas y formaciones de enlaces con valores grandes de densidad electrónica. Las propiedades topológicas indican que el hidrógeno del alcohol se encuentra tricoordinado en H-Beta y tetracoordinado en H-ZSM-5 y que sus interacciones son fuertes y de naturaleza covalente. Sin embargo, en H-Beta la interacción entre el hidrógeno del alcohol y el oxígeno de la pared del catalizador representa un 20% del total de densidad electrónica asociada al efecto de confinamiento (frente a un 18% en H-ZSM-5) lo que contribuye a una mayor estabilización del complejo y una menor energía de activación. De esta manera se concluye que el efecto de confinamiento en zeolitas, en la formación de los estados de transición, cumple un rol importante ya que contribuye a la disminución de la energía de activación y a una mejor actividad catalítica.